

Beiträge zur Kenntnis der Silicate VIII.

Über Alkalisilicate.

Von

EDUARD JORDIS.

I.

Bei meiner letzten Veröffentlichung¹ über Alkalisilicate ist mir entgangen, daß Herr MYLIUS auf dem internationalen Kongress in Rom² einen Vortrag über Wasserglas gehalten hat. Seine früher mit E. GROSCHUFF³ gemachten Beobachtungen über die verschiedenen Zustände der Kieselsäureanions konnte er an Wassergläsern bestätigen, bei denen er ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete, wie meine Schüler⁴ und ich. Im Eiweiß fand er ein ähnliches, doch scheinbar schärferes Reagens, wie wir im Ammoniak, um die Zustände des Anions zu unterscheiden und konnte mit demselben feststellen, daß die α -Form der Kieselsäure mit der Zeit freiwillig, schnell aber in der Wärme, in die β -Form übergeht. Dies erklärt die Unterschiede, die wir bei unseren Reaktionen beobachteten, je nachdem wir vom Wasserglas ausgingen, oder Kieselsäure in der Kälte oder Wärme in Natronlauge lösten, auch wenn wir dabei immer das Verhältnis $2\text{Na} : 1\text{SiO}_2$ einhielten.

Durch diese Beobachtungen ist also nunmehr sichergestellt, daß man nicht nur auf die analytische Zusammensetzung von Alkalisilicaten zu achten hat, sondern auch den Zustand des Anions feststellen muß, weil analytisch identische Lösungen sich im Anion unterscheiden. Ferner ist bewiesen, daß Alkalisilicate eine Reihe anderer Stoffe, z. B. Eisen, Thonerde, Kalk und ähnliches, ver-

¹ *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 296—319.

² *Ber.*, II. Sekt. (1906), 677—686.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 116—125.

⁴ Dissertationen Erlangen, LUDWIG 1905, HENNIS 1906.

mutlich als Doppelsilicate, in gewissen Mengen zu lösen vermögen, die beim Verdünnen der Silicatlösung und besonders beim Erwärmen unlöslich werden und flockig ausfallen. Dabei muß die Veränderung des Anions eine Rolle spielen.

II.

Am Schlusse der erwähnten Abhandlung besprach ich Versuche zur Darstellung krystallisierter Kaliumsilicate, die zu einem Sirup führten, der nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im November 1907 Krusten auszuscheiden begann. Dieselben bestanden aus plattenförmigen Krystallen mit gerader Auslöschung, die aber so dünn sind, daß sie nicht ohne Zertrümmerung auf einen Objektträger gebracht werden können. Doch zeigen sie ähnliche Formen, wie die Platten von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und scheinbar auch die unsymmetrische Ausbildung der Enden.

Der mit Krystallen durchsetzte Sirup wurde in einen Trichter mit Siebplatte gegossen; im Exsiccator lief der zähe Sirup allmählich aber unvollkommen ab. Der Krystallbrei wurde im Exsiccator mehrfach auf frische Tonteller übertragen, die den Sirup aufsogen; schließlicb hinterblieb eine trockene aber klebende Masse, die analysiert wurde. Eine weitere Reinigung ist auf einfachem Wege unmöglich, weil die Krystallmasse ungemein hygroskopisch ist, so daß sie während der Handhabung zerfließt. Die Analyse ergab:

a) $1.2170 \text{ g} : 0.1404 \text{ g} = 11.53\% \text{ SiO}_2$; $1.0856 \text{ g KCl} = 56.39\% \text{ K}_2\text{O}$,
 b) $1.0600 \text{ g} : 0.1255 \text{ g} = 11.84 \text{ „ SiO}_2$; $0.9437 \text{ g KCl} = 56.26 \text{ „ K}_2\text{O}$.
 Differenz zu 100% : a) 32.08 ; b) 31.90% , angenommen als H_2O .

a) $3.13 \text{ K}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 9.32 \text{ H}_2\text{O}$,
 b) $3.04 \text{ K}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 9.04 \text{ H}_2\text{O}$.

Man kann somit vielleicht ein Doppelsalz der Formel: $\text{K}_4\text{SiO}_4 \cdot 2\text{KOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vermuten, doch sind zur Entscheidung erst weitere Untersuchungen abzuwarten. Die Masse ist in absolutem Alkohol leicht löslich; der Alkohol wird, wie mit Kalilauge, braun.

Das Wesentliche der Beobachtung liegt darin: 1. daß es entgegen den Literaturnachrichten doch krystallisierte Kaliumsilicate gibt, deren Darstellung nur wegen der Zerfließlichkeit sehr unbequem ist, und 2. daß hier ein scheinbar Orthosilicat aus wässriger Lösung erhalten wurde, wenn man bei diesem konzentrierten Sirup überhaupt noch von einer solchen sprechen kann.

III.

Bei Versuchen, die Schmelzpunktskurven des Systems $\text{NaOH} + \text{SiO}_2$ aufzunehmen, bei denen ich zu einer NaOH -Schmelze steigende Mengen SiO_2 gab, entstanden bei einem Verhältnis von $8\text{NaOH} : 1\text{SiO}_2$ in der Schmelze große glasklare Krystallblätter, die sich ziemlich gut aus der dunklen Schmelze herausfischen ließen.

Diese Versuche führe ich mit Mitteln aus, die mir die Jubiläumstiftung gewährt hat und die zugleich auch meinen anderen Arbeiten zustatten kommen; ich möchte der Stiftung auch hier meinen Dank aussprechen.

Bei diesen Schmelzversuchen, die, um genau meßbare Temperaturen zu haben, in elektrischen Tiegelöfen von Heräus ausgeführt werden, machte auch ich¹ die Beobachtung, daß die Silbertiegel von der geschmolzenen Natronlauge stark angegriffen werden, indem diese Silber in der Hitze löst, das sich beim Erkalten wieder abscheidet und als Schlamm zu Boden sinkt. Um die Menge des gelösten Silbers festzustellen, wurde ein Teil der Schmelze, die sich bei 300°C klar abgesetzt hatte, abgegossen. Nach dem Erkalten bildete sie eine weißlich graue Masse, die in wenig Wasser unter Abscheidung eines bräunlichen voluminösen Körpers zerfließt. Die Flüssigkeit wurde zu 500 ccm aufgefüllt, wonach dieser Körper unter starker Volumverminderung schwarz wird. Das Alkali wurde titrimetrisch, das Silber als AgCl gravimetrisch bestimmt und gefunden:

0.0155 g Ag; 44.366 g NaOH , also

$1.296 \times 10^{-4} \text{ Ag} : 1\text{NaOH}$.

Gibt man zu der silberhaltigen Schmelze Kieselsäure, so entsteht ein bräunlicher Schlamm, scheinbar ein Silbersilicat, der sich bei keiner Temperatur löst. Diese kieselsäurehaltige Schmelze greift nun den Silbertiegel nicht mehr an. In der Hitze ist sie dunkel gefärbt, langsam erkaltet ist sie weiß.

Setzt man steigende Mengen SiO_2 $\frac{1}{10}$ molekelweise zu, so entstehen in den Schmelzen zuerst feine Nadeln, die aber auch von der Seite gesehene Platten sein können, bei größerem Zusatze daneben stark lichtbrechende, glänzende Prismen, vielleicht Karbonat, endlich die erwähnten großen Blätter. Sie gelangten so zur Analyse,

¹ J. F. SACHER, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 387. — R. LORENZ, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 334.

wie sie aus der Schmelze herausgehoben waren, d. h. noch mit Schmelze verunreinigt und ergaben:

$$0.6480 \text{ g} : 0.1403 \text{ g} = 26.65\% \text{ SiO}_2; 0.8142 \text{ g NaCl} = 66.70\% \text{ Na}_2\text{O}.$$
$$\text{Differenz zu } 100\% = 11.65\%.$$

Das Verhältnis von $1\text{SiO}_2 : 2.996 \text{ Na}_2\text{O}$ zeigt ein mit Schmelze verunreinigtes Orthosalz Na_4SiO_4 an; die $0.996 \text{ Na}_2\text{O}$ würden demnach zu dieser Verunreinigung gehören und die 11.65% Differenz das Anion darstellen. Als H_2O berechnet ergeben sie $1.804 \text{ Mol. H}_2\text{O}$, also 0.8 Mol. mehr, als dem Na_2O entspricht. Die Krystalle standen über Nacht offen im Zimmer und trübten sich dabei, so daß die Wasseraufnahme erklärt ist. Leider verunglückten Ofen und Schmelze am nächsten Tage, so daß eine Kontrolle erst im Sommer möglich ist.

Diese Krystalle sind meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

Die mitgeteilten Analysen hat Herr E. SCHWEIZER in dankenswerter Weise ausgeführt.

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1908.
